

遍歴電子メタ磁性体 $\text{La}(\text{FeSi})$ ・・・およびその水素吸収化合物の巨大な磁気熱量効果

著者	藤枝 俊
号	3222
発行年	2003
URL	http://hdl.handle.net/10097/8494

ふじえだ しゅん

氏 名 藤枝 俊

授 与 学 位 博士 (工学)

学 位 授 与 年 月 日 平成 16 年 3 月 25 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 4 条第 1 項

研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻

学 位 論 文 題 目 遍歴電子メタ磁性体 $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$ およびその水素吸収化合物の
巨大な磁気熱量効果

指 導 教 官 東北大学教授 深道 和明

論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 深道和明 東北大学教授 猪俣浩一郎
東北大学教授 高梨弘毅

論 文 内 容 要 旨

1. はじめに

気体冷凍におけるフロンガスが引き起こす環境破壊が世界的な問題となり、新しい冷凍方式として磁気冷凍が注目されている。気体冷凍では圧力による気相-液相間の 1 次相転移に伴うエントロピー変化を利用して冷却を行うのに対し、磁気冷凍では磁場による磁性体のエントロピー変化、すなわち磁気熱量効果を利用して冷却を行う。従って、磁気冷凍はフロンを用いないクリーンな冷凍技術である。磁気冷凍において、冷凍能力は冷媒である磁性体の磁気熱量効果に依存するため、永久磁石で対応可能な比較的低磁場で大きな磁気熱量効果を示す高性能冷凍作業物質の開発が磁気冷凍の実用化に必須である。特に、冷蔵庫、クーラーおよび除湿機などの家電製品への応用が期待される室温近傍で動作する冷凍作業物質の開発が強く望まれている。

近年、立方晶系 NaZn_{13} 型 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ 化合物のキュリー温度 195 K 直上において、常磁性から強磁性への磁場誘起 1 次相転移である遍歴電子メタ磁性転移が見出された[1]。本研究は $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物の遍歴電子メタ磁性転移を利用した高性能磁気冷凍作業物質の開発を行うことを目的とする。メタ磁性転移と磁気熱量効果に関する磁気エントロピー変化 ΔS_m および断熱温度変化 ΔT_{ad} との関係を明らかにし、実用的観点から組成制御や水素吸収による磁気的性質の制御を試み、それらの熱伝導特性を調べる。

2. 実験方法

$\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物は Ar 雰囲気下アーク溶解後、1323K で 10 日間均質化処理を施し

て作製した。また、水素吸収は水素雰囲気中で試料をアニールして行い、水素吸収量は水素ガス圧およびアニール温度を変化させて制御した。Gd₅Si₂Ge₂ はアーク溶解後、1270K で 3 日間均質化処理を施して作製した。MnAs は、Mn と As 間の固相－気相反応により作製した。試料同定は X 線回折測定、磁化測定は SQUID 磁力計を用いた。また、比熱測定には緩和法、熱伝導率はパルス法を用いて測定した。

3. 実験結果

図 1 に Fe 濃度 $x = 0.88$ のキュリー温度 $T_C = 195$ K 近傍における磁化曲線を示す。本化合物は低温で強磁性を示し、温度がキュリー温度に達すると常磁性への温度誘起 1 次相転移を示す。そして、常磁性状態において磁場を印加すると、遍歴電子メタ磁性転移によりヒステリシスを伴った S 字型の磁化曲線を示す。転移に伴う磁気モーメントの変化は $1.4 \mu_B$ 程度と大きい。また、メタ磁性転移はキュリー温度 195 K に近い温度ほど低い磁場印加で発生する。メタ磁性転移に要する印加磁場は、キュリー温度から温度上昇に伴い、ほぼ直線的に 1 K 当たり約 0.25 T の割合で上昇する。Maxwell の関係式より、磁化 M 、温度 T 、磁場 H および ΔS_m は次式で関係づけられる。

$$\Delta S_m = \int (\partial M / \partial T)_H dH \quad (1)$$

つまり、一定磁場中での磁化の温度変化が大きいとき ΔS_m も大きくなる。本化合物のメタ磁性転移は、まさにこの条件を満たす。例えば、200 K における本化合物の磁化はメタ磁性転移が発生するので $1.4 \mu_B$ 程度と大きい。メタ磁性転移磁場は温度上昇に伴い大きくなるため、2 T の磁場印加でメタ磁性転移は 195～203 K 程度の温度範囲において発生する。つまり、2 T の印加磁場では 210 K においてメタ磁性転移が発生せず、磁化の値は小さい。従って、メタ磁性転移により大きな磁化の温度変化が発生し、大きな ΔS_m が期待される。

次に、Fe 濃度 $x = 0.88$ の各印加磁場におけるエントロピーの温度依存性を図 2 に示す。本化合物

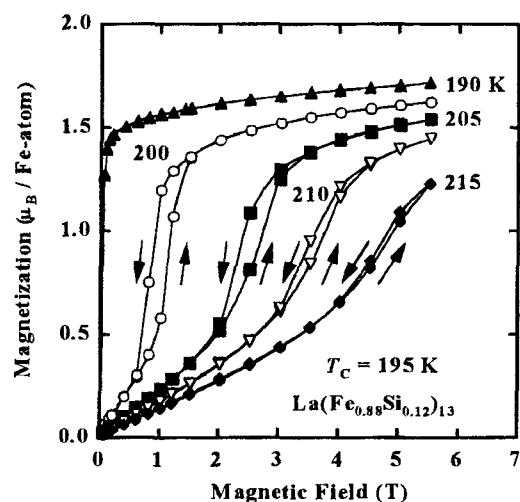


図 1 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ 化合物のキュリー温度 $T_C = 195$ K 近傍における磁化曲線

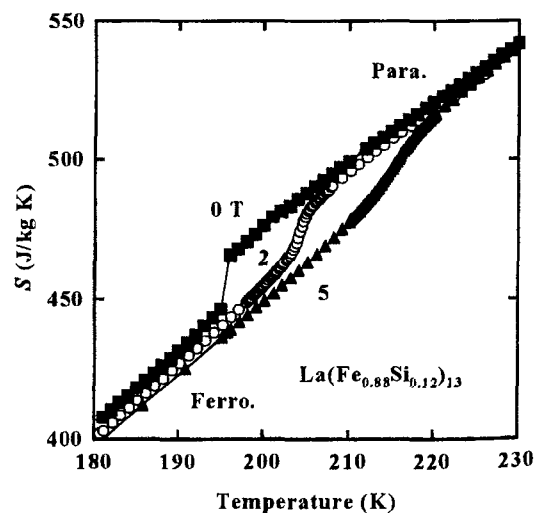


図 2 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ 化合物の各印加磁場におけるエントロピーの温度依存性

の無磁場中のエントロピーは、温度上昇に伴い増加し、キュリー温度において高いエントロピーを有する常磁性状態へ1次相転移するため潜熱を伴い不連続に増加する。さらに、無磁場中のエントロピー曲線に見られたキュリー温度での急激なエントロピーの増加は、メタ磁性転移磁場が温度と共に増加するため磁場印加により高温側へシフトする。断熱温度変化 ΔT_{ad} は下式より与えられる。

$$\Delta T_{ad} = [T(S)_H - T(S)_0]_S \quad (2)$$

従って、キュリー温度近傍において大きな ΔT_{ad} が期待される。

図3に $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物 ($x = 0.88, 0.90$) およびその水素吸収化合物における2 Tの磁場印加に伴う(a) 磁気エントロピー変化 ΔS_m および(b) 断熱温度変化 ΔT_{ad} の温度依存性を示す。 ΔS_m および ΔT_{ad} は磁化および比熱測定を行い(1)および(2)式を用いて得た。 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ 化合物において等温的に磁場印加した場合、高いエントロピーを有する常磁性から低いエントロピーを有する強磁性へのメタ磁性転移が生じるので、 ΔS_m は195 K近傍に負のピークを示す。また、磁場を印加すると強磁性状態が高温側まで保持されるために、 ΔT_{ad} は195 K近傍で正のピークを示す。 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ 化合物における ΔS_m および ΔT_{ad} の最大値はそれぞれ-20 J/kg K および6.5 Kである。これらの値は、室温近傍で巨大磁気熱量効果が報告されているGd [2]を凌駕する。その上、実用上必要とされている $\Delta T_{ad} = 2 \text{ K/T}$ をも上回る。

室温付近で比較的低磁場で大きな冷凍能力を得るためにキュリー温度の上昇が必要となる。そこで、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ 化合物の水素吸収を行った結果、キュリー温度は最高で336 K程度まで上昇した。また、水素吸収後においても、キュリー温度直上においてメタ磁性転移が保持される。そのため、 ΔS_m および ΔT_{ad} のピークは大きな値を保持しながら水素吸収量の増加に伴い高温側へシフトする。ちなみに、室温近傍にキュリー温度を制御された $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.0}$

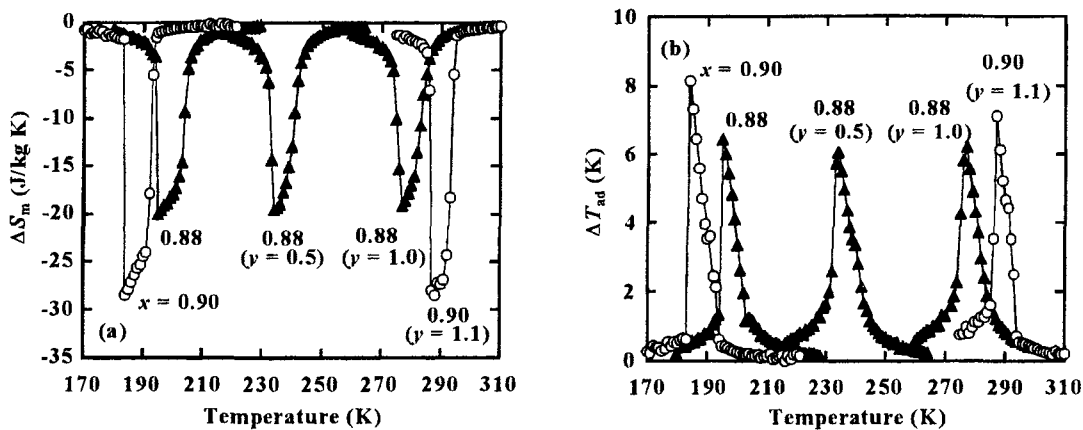


図3 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ 化合物 ($y = 0.0, 0.5, 1.0$) および $\text{La}(\text{Fe}_{0.90}\text{Si}_{0.10})_{13}\text{H}_y$ 化合物 ($y = 0.0, 1.1$) における2 Tの磁場印加に伴う(a) 磁気エントロピー変化 ΔS_m および(b) 断熱温度変化 ΔT_{ad} の温度依存性

化合物における ΔS_m および ΔT_{ad} の最大値は -19 J/kg K および 6.2 K で、水素吸収前とほぼ同程度の値を示す。すなわち、本化合物は水素吸収量に依存して $195 \sim 336 \text{ K}$ 程度の温度領域において、 2 T 程度の比較的低磁場で大きな磁気熱量効果を発揮することができる。さらに、 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物およびその水素吸収化合物の Fe 濃度を増加させると磁気熱量効果は向上する。その結果、最近、室温近傍で Gd を超える巨大磁気熱量効果が報告された $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [3] および MnAs [4] よりも大きな磁気熱量効果が Fe 濃度 $x = 0.90$ において確認された。

高効率な磁気冷凍を行うには、磁気冷凍用作業物質が良好な熱伝導特性を有し、高温および低温熱源と速やかに熱交換を行うことが望まれる。そこで、図 4 に $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ および $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.1}$ 化合物と、室温近傍で巨大磁気熱量効果を示す Gd 、 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ および MnAs の熱伝導率 κ の温度依存性を示す。 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ の κ は温度と共に単調に減少する。水素吸収後においても κ は、水素前とほぼ同様の振舞いを示す。 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.1}$ 化合物が巨大磁気熱量効果を示す室温近傍における κ は、 Gd とほぼ同程度であり、 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ の約 2 倍、そして MnAs の約 5 倍に相当する。つまり、本化合物は熱伝導率の観点からも優れた磁気冷凍用作業物質である。

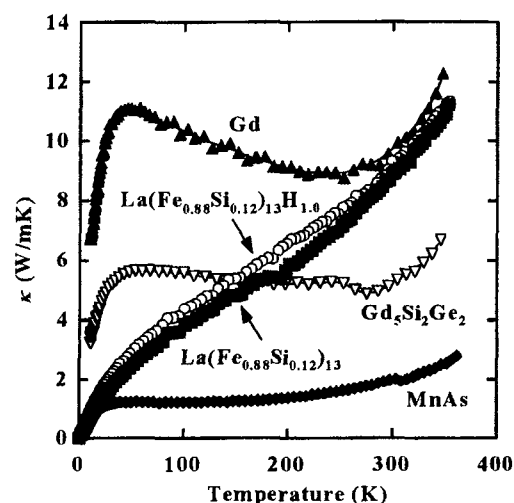


図 4 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ および $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.1}$ 化合物と Gd 、 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ および MnAs の熱伝導率 κ の温度依存性

4. まとめ

$\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物は遍歴電子メタ磁性転移を示すため、キュリー温度直上において大きな磁気エントロピー変化 ΔS_m および断熱温度変化 ΔT_{ad} 、すなわち、巨大磁気熱量効果を示す。また、本化合物のキュリー温度はメタ磁性転移を保持しつつ、水素吸収により $184 \sim 330 \text{ K}$ 程度の温度範囲において容易に制御される。そのため、本化合物は水素吸収制御により、この温度領域において比較的低磁場で巨大磁気熱量効果を示す。さらに、本化合物は磁気冷凍用作業物質として優れた熱伝導特性も有している。従って、本化合物は、室温を含む広い温度範囲において高性能磁気冷凍用作業物質として有望である。

参考文献

- [1] A. Fujita et al. J. Appl. Phys., **85** (1999) 4756.
- [2] S. Yu. Don'kov et al. Phys Rev. B, **57** (1998) 3478.
- [3] V. K. Pecharsky et al. Phys Rev. Lett., **78** (1997) 4494.
- [4] H. Wada et al. Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 3302.

論文審査結果の要旨

磁性体の磁場印加により生じる冷却効果、すなわち磁気熱量効果を利用した磁気冷凍は、環境破壊を引き起こすフロン系ガスを用いないため、環境に優しい新しい冷凍技術として注目されている。本論文は常磁性から強磁性への磁場誘起 1 次相転移である遍歴電子メタ磁性転移を示す $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物の磁気熱量効果を議論して実用的観点から磁気冷凍用冷媒への応用について検討し、それらの研究成果をまとめたもので、全 7 章よりなる。

第 1 章は序論であり、研究の背景および目的を述べている。

第 2 章では、試料作製および測定に用いた装置と条件について述べている。

第 3 章では、 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物のメタ磁性転移と磁気熱量効果の相関について述べている。本化合物がキュリー温度約 190 K 直上においてメタ磁性転移により、2 T 程度の比較的低磁場で大きな磁気エントロピー変化および断熱温度変化、すなわち巨大磁気熱量効果を示すことが述べられている。

第 4 章では、 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物の水素吸収による、磁気熱量特性の制御について述べている。水素吸収により、190 K 程度である本化合物のキュリー温度は、室温以上の 340 K 程度まで上昇することが示された。さらに、水素吸収後においてもメタ磁性転移に伴い巨大磁気熱量効果が生じるために、本化合物がメタ磁性転移により巨大磁気熱量効果を示す動作温度範囲は、水素吸収量の制御により室温を含む 190~340 K 程度の広い温度範囲で制御可能であることが明らかにされている。これら水素吸収に伴うメタ磁性転移および磁気熱量特性の変化は、磁気体積効果の観点から議論されている。

第 5 章では、断熱磁化による磁性体の温度変化である断熱温度変化の直接測定について述べている。 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ およびその水素吸収化合物の断熱温度変化は、磁場印加後 1 秒程度で発生するために、磁気冷凍への応用が十分に可能であることが明らかにされている。

第 6 章では、 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ およびその水素吸収化合物の熱輸送特性について述べている。本化合物およびその水素吸収化合物は、動作温度範囲において磁気冷凍用冷媒として良好な伝導率および熱拡散率を有していることが示されている。

第 7 章は、総括である。

以上要するに本論文は、 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ およびその水素吸収化合物が、メタ磁性転移の特徴により室温を含む 190~340 K 程度の温度範囲において比較的低磁場で巨大磁気熱量効果を示し、さらに、熱輸送特性も優れているため、これまでにない高性能な磁気冷凍用冷媒となることを明らかとしたもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。